

# POROUS FILM, MANUFACTURING METHOD THEREFOR, ELECTROCHEMICAL DISPLAY DEVICE USING POROUS FILM AND MANUFACTURING METHOD THEREFOR

Publication number: JP2003172957

Publication date: 2003-06-20

Inventor: SAITO NORIYUKI

Applicant: SONY CORP

Classification:

- internationals: G02F1/17; C08J9/26; G02F1/01; C08J9/00; (IPC1-7): G02F1/17; C08J9/26; C08L101/00

- European:

Application number: JP20010370465 20011204

Priority number(s): JP20010370465 20011204

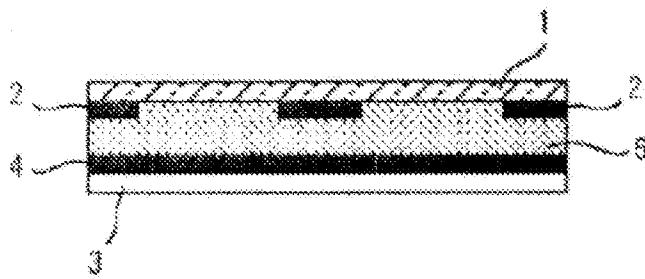
[Report a data error here](#)

## Abstract of JP2003172957

**PROBLEM TO BE SOLVED.** To provide a porous film having a high function and high performance and to realize an electrochemical display device having high performance.

**SOLUTION:** A solvent resistant resin which contains at least one of pigment or dye and in which inorganic particles are dispersed is molded to form a film and then the film is made porous by eluting the inorganic particles by using an aqueous solution. Thereby, the porous film wherein the shapes and the filled state of the inorganic particles before elution are preserved and which is solidified in a continuous bubbles formed state is formed. The porous film is used in the electrochemical display device wherein display is performed by using electrochemical deposition and solution of metal. The porous film is interposed between a pair of substrates having electrodes formed on the surfaces opposite to each other and hollow holes of the porous film are filled with an electrolysis solution.

**COPYRIGHT:** (C)2003,JPO



Data supplied from the esp@cenet database - Worldwide

(39)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開2003-172957

(P2003-172957A)

(43)公開日 平成15年6月20日(2003.6.20)

(50)Int.Cl.  
G 0 2 F 1/17  
C 0 8 J 9/26  
C E P  
C E Z  
# C 0 8 L 101:00

識別記号  
1 0 1  
C E P  
C E Z  
C 0 8 L 101:00

F 1  
G 0 2 F 1/17  
C 0 8 J 9/28  
C 0 8 L 101:00

テ-マト-\*(参考)  
4 F 0 7 4  
1 0 1  
C E P  
C B Z

審査請求 未請求 請求項の数25 O.L (全 18 頁)

(21)出願番号 特願2001-370465(P2001-370465)

(22)出願日 平成13年12月4日(2001.12.4)

(71)出願人 000002185

ソニー株式会社

東京都品川区北品川6丁目7番35号

(72)発明者 斎藤 則之

東京都品川区北品川6丁目7番35号 ソニーブルーバード株式会社内

(74)代理人 100110434

弁理士 佐藤 勝

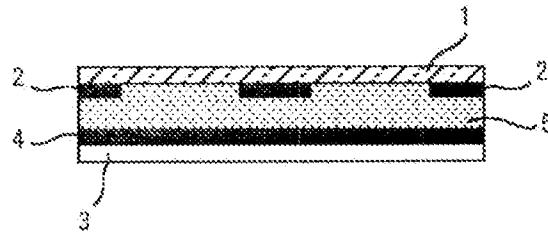
Fターム(参考) A F 074 AA02 AA58 AA59 AA63 AA64  
AA65 AA82 AA86 AC18 AC24  
AC26 AC31 AC33 AC31 AC36  
CB01 CB03 CB04 CB13 CB14  
DA47 DA48

(54)【発明の名称】 多孔質フィルム及びその製造方法、多孔質フィルムを用いた電気化学表示装置及びその製造方法

(57)【要約】

【課題】 高機能且つ高性能を有する多孔質フィルムを提供し、高性能な電気化学表示装置を実現する。

【解決手段】 色料又は染料の少なくとも1種を含有する耐溶剤性樹脂に無機粒子を分散させてフィルム化した後、無機粒子を水性溶液で溶出することにより多孔質化する。これにより、溶出前の無機粒子の形状及び充填状態が保持され、連続気泡が形成された状態で固化された多孔質フィルムが形成される。金属の電気化学的な析出・溶解を用いて表示を行う電気化学表示装置において、この多孔質フィルムを用いる。すなわち、対向面に電極が形成された一対の基板間に多孔質フィルムを挟持し、多孔質フィルムの空孔内に电解液を充填する。



### 【特許請求の範囲】

【請求項 1】 領料又は染料の少なくとも 1 種を含有する耐溶剤性樹脂を主体とし、無機粒子を水性溶液で溶出することにより多孔質化されてなる多孔質フィルム。

【請求項 2】 溶出前の無機粒子の形状及び充填状態が保持され、連続気泡が形成された状態で固化されていることを特徴とする請求項 1 記載の多孔質フィルム。

【請求項 3】 上記耐溶剤性樹脂は、熱硬化性樹脂であることを特徴とする請求項 1 記載の多孔質フィルム。

【請求項 4】 上記領料又は染料の少なくとも 1 種は、上記耐溶剤性樹脂とは異なる屈折率を有することを特徴とする請求項 1 記載の多孔質フィルム。

【請求項 5】 上記領料又は染料の少なくとも 1 種は、不溶出状態とされていることを特徴とする請求項 1 記載の多孔質フィルム。

【請求項 6】 領料又は染料の少なくとも 1 種を含有する耐溶剤性樹脂に無機粒子を分散させてフィルム化した後、無機粒子を水性溶液で溶出することにより多孔質化することを特徴とする多孔質フィルムの製造方法。

【請求項 7】 溶出前の無機粒子の形状及び充填状態が保持され連続気泡が形成されるように、上記無機粒子を水性溶液で溶出することを特徴とする請求項 6 記載の多孔質フィルムの製造方法。

【請求項 8】 上記無機粒子として、水に対する溶解度が 1%未満 (20°C) の金属化合物の粒子を用いることを特徴とする請求項 6 記載の多孔質フィルムの製造方法。

【請求項 9】 上記水性溶液として、酸性水溶液又はアルカリ性水溶液を用いることを特徴とする請求項 6 記載の多孔質フィルムの製造方法。

【請求項 10】 上記酸性水溶液又はアルカリ性水溶液の濃度を 1 規定以下とすることを特徴とする請求項 9 記載の多孔質フィルムの製造方法。

【請求項 11】 金属の電気化学的な析出・溶解を用いて表示を行う電気化学表示装置において、

対向面に電極が形成された一対の基板間に多孔質フィルムが接持されるとともに、当該多孔質フィルムの空孔内に電解液が充填されてなり、

上記多孔質フィルムは、顔料又は染料の少なくとも 1 種を含有する耐溶剤性樹脂を主体とし、無機粒子を水性溶液で溶出することにより多孔質化されてなる多孔質フィルムであることを特徴とする電気化学表示装置。

【請求項 12】 上記多孔質フィルムは、溶出前の無機粒子の形状及び充填状態が保持され、連続気泡が形成された状態で固化されていることを特徴とする請求項 11 記載の電気化学表示装置。

【請求項 13】 上記多孔質フィルムにおいて、上記耐溶剤性樹脂は、熱硬化性樹脂であることを特徴とする請求項 11 記載の電気化学表示装置。

【請求項 14】 上記多孔質フィルムにおいて、上記顔

料又は染料の少なくとも 1 種は、上記耐溶剤性樹脂とは異なる屈折率を有することを特徴とする請求項 11 記載の電気化学表示装置。

【請求項 15】 上記多孔質フィルムにおいて、上記顔料又は染料の少なくとも 1 種は、不溶出状態とされていることを特徴とする請求項 11 記載の電気化学表示装置。

【請求項 16】 上記一対の基板のうち一方の基板に形成される電極が透明電極であり、他方の基板に形成される電極が金属からなる対極であることを特徴とする請求項 11 記載の電気化学表示装置。

【請求項 17】 上記対極が銀からなることを特徴とする請求項 16 記載の電気化学表示装置。

【請求項 18】 対向面に電極が形成された一対の基板のうちの少なくとも一方の前記対向面上に、顔料又は染料の少なくとも 1 種を含み無機粒子が耐溶剤性樹脂に分散されてなる塗工液を塗布した後、

上記無機粒子を酸性水溶液又はアルカリ性水溶液で溶解することにより空孔を形成して多孔質フィルムとし、前記空孔内に電解液を充填することを特徴とする電気化学表示装置の製造方法。

【請求項 19】 溶出前の無機粒子の形状及び充填状態が保持され連続気泡が形成されるように、上記無機粒子を水性溶液で溶出することを特徴とする請求項 18 記載の電気化学表示装置の製造方法。

【請求項 20】 上記無機粒子として、水に対する溶解度が 1%未満 (20°C) の金属化合物の粒子を用いることを特徴とする請求項 18 記載の電気化学表示装置の製造方法。

【請求項 21】 上記水性溶液として、酸性水溶液又はアルカリ性水溶液を用いることを特徴とする請求項 18 記載の電気化学表示装置の製造方法。

【請求項 22】 上記酸性水溶液又はアルカリ性水溶液の濃度を 1 規定以下とすることを特徴とする請求項 18 記載の電気化学表示装置の製造方法。

【請求項 23】 上記塗工液を一対の基板の対向面にそれぞれ塗布し、多孔質フィルムとした後、これら基板を多孔質フィルム同士が接するように貼り合わせることを特徴とする請求項 18 記載の電気化学表示装置の製造方法。

【請求項 24】 顔料又は染料の少なくとも 1 種を含み無機粒子が耐溶剤性樹脂に分散されてなる塗工液を支持体上に塗布し、多孔質フィルムとした後、空孔内に電解液を充填し、これを電極が形成された基板上に転写することを特徴とする電気化学表示装置の製造方法。

【請求項 25】 顔料又は染料の少なくとも 1 種を含み無機粒子が耐溶剤性樹脂に分散されてなる塗工液を支持体上に塗布し、多孔質フィルムとした後、

電極が形成された基板上に転写し、前記空孔内に電解液

を充填することを特徴とする電気化学表示装置の製造方法。

#### 【発明の詳細な説明】

##### 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、顔料または染料によって着色された新規な多孔質フィルム及びその製造方法に関するものであり、さらには、これを利用した電気化学表示装置及びその製造方法に関するものである。

##### 【0002】

【従来の技術】多孔質フィルムは、主に緩衝材等の用途で、各種の樹脂を用いて開発されている。フィルム内に空孔を作る方法としては、ワニスまたは溶融樹脂に機械的攪拌によって気泡を混入させる方法の他、発泡ウレタン法等が古くから知られている。また、発泡剤をワニスまたは溶融樹脂に混入し熱分解させて多孔質化する方法や、モノマーの反応時にガスを発生させる方法、樹脂と水等の相分離を利用する方法等も用いられている。

【0003】さらには、ポリオレフィンや酢酸ビニル等の樹脂と無機充填剤とを混合し、シートを形成した後、充填剤を酸、アルカリ、水等で溶出して多孔質シートを得る方法も既に知られている。例えば、特開昭50-7466・7号公報には、ポリマー、フィラ、界面活性剤を練練してフィルム成型した後、酸またはアルカリでフィラを溶解し、さらにフィルムを延伸して空孔を拡大する方法が記されている。また、特開平5-264970号公報には、有機溶剤に溶ける樹脂粒子を有機溶剤に不溶な樹脂に分散させてフィルム化した後、樹脂粒子を有機溶剤で溶出して多孔質フィルムを得る方法、水に可溶な樹脂粒子を水に不溶な樹脂に分散させてフィルム化した後、樹脂粒子を水で抽出させて多孔質フィルムを得る方法が記されている。

【0004】一方、文献「Liquid Crystals, vol.27(1), p.1-4, 2000」や、米国特許第5,840,741号、米国特許第5,852,239号、米国特許第5,871,634号、米国特許第5,887,263号、米国特許第5,840,087号等には、ポリマー、有機溶剤、フタル酸ジーナーブチル(DBP)を混合して金工液を調製し、フィルム化した後にDBPを有機溶剤で洗い流す方法が示されている。

##### 【0005】

【発明が解決しようとする課題】ところで、多孔質フィルムにおいては、その用途の拡大が期待されており、それに伴って高機能化、高性能化が要求されている。例えば、化学的に安定であること、耐有機溶剤性を有すること、空孔のサイズが一定で空孔率が高いこと、色や濃度が揃なれずスクリーンとしての機能を有すること等である。

【0006】例えば、機械的な方法で気泡を混入させる方法では、気泡の大きさや形態を制御することが困難であり、特に耐溶剤性樹脂に適用することは難しい。また、発泡ウレタンで微細な空孔を作るために、水(樹

脂)の含有量及び混合状態を精密に制御する必要がある。3, 2'-(アゾビスイソブチロニトリル)や炭酸カルシウム等の発泡剤を使って樹脂内に窒素ガスや炭酸ガスを発生させる方法や、モノマー原料中のイソシアートとカルボン酸等を反応させて気泡(炭酸ガス)を発生させる方法は、気泡の大きさを制御しながら連続気泡を得ることが難しい。

【0007】樹脂粒子を有機溶剤で溶出させて多孔質フィルムを得る方法は、溶出に多くの時間を要するうえ、樹脂粒子を完全に溶出することも難しい。溶解した樹脂がフィルムや支持体を汚染する等の問題もある。また、多量の有機溶剤の使用は、コストの増加に繋がるばかりでなく、環境保全の観点等からも好ましいものではない。

【0008】水溶性樹脂の粒子を分散させる方法は、粒子が有機溶剤中の水分を吸って膨潤するため、ワニス粘度や粒度が変化し易い。また、水溶性樹脂の粒子を溶解させるために流水を使う、練練する、または超音波照射下で水洗する等、力学的な作用を加える必要がある。DBPを空孔形成材として利用する方法は、DBPの添加量が増えるにつれて多孔質フィルムの強度が弱くなる傾向がある。このため、樹脂中に補強材を添加しないと、DBPを洗浄・除去する過程でフィルムの崩壊が起こり易い。

【0009】本発明は、かかる従来の実情に鑑みて提案されたものであり、高機能且つ高性能を有する新規な多孔質フィルムを提供することを目的とし、さらには、その製造方法を提供することを目的とする。また、本発明は、高機能且つ高性能な多孔質フィルムを利用して、これまでにない優れた特徴を有する新規な電気化学表示装置を提供することを目的とし、さらには、その製造方法を提供することを目的とする。

##### 【0010】

【課題を解決するための手段】本発明者は、これらの課題を解決することを目的に種々の検討を行ってきた。その結果、例えば樹脂を多孔質化するために充填するフィラを難水溶性の金属化合物とし、これを溶解するための水性溶液を酸性またはアルカリ性とすることで上記課題を解決し得ることを見出し、本発明を完成するに至った。

【0011】すなわち、本発明の多孔質フィルムは、顔料又は染料の少なくとも1種を含有する耐溶剤性樹脂を主体とし、無機粒子を水性溶液で溶出することにより多孔質化されたことを特徴とするものである。また、本発明の多孔質フィルムの製造方法は、顔料又は染料の少なくとも1種を含有する耐溶剤性樹脂に無機粒子を分散させてフィルム化した後、無機粒子を水性溶液で溶出することにより多孔質化することを特徴とするものである。

【0012】上記の通り、本発明の多孔質フィルムでは、無機粒子を酸性水溶液、あるいはアルカリ水溶液で

溶出することによって多孔質化している。したがって、多量の有機溶剤を使用する必要がなく、汚染の問題や環境保全の問題が解消される。また、無機粒子を用いることで、その形状と充填形態を維持したまま多孔質フィルム化され、その結果、気泡の大きさが特に制御されるとともに、高い空孔率も同時に実現される。さらに、多孔質フィルムには、耐溶剤性樹脂が使用されており、耐有機溶剤性等に優れるものである。さらにもう一方、本発明の多孔質フィルムは、顔料又は染料を含有しており、白色、あるいは目的に応じて任意に着色することで、例えば表示スクリーンとして機能させることが可能である。

【0013】一方、本発明の電気化学表示装置は、金属の電気化学的な析出・溶解を用いて表示を行う電気化学表示装置において、対向面に電極が形成された一対の基板間に多孔質フィルムが挟持されるとともに、当該多孔質フィルムの空孔内に电解液が充填されてなり、上記多孔質フィルムは、顔料又は染料の少なくとも一種を含有する耐溶剤性樹脂を主体とし、無機粒子を水性溶液で溶解することにより多孔質化されてなる多孔質フィルムであることを特徴とするものである。また、本発明の電気化学表示装置の製造方法は、対向面に電極が形成された一対の基板のうちの少なくとも一方の表面対向面上に、顔料又は染料の少なくとも一種を含み無機粒子が耐溶剤性樹脂に分散されてなる塗工液を塗布した後、上記無機粒子を酸性水溶液又はアルカリ性水溶液で溶解することにより空孔を形成して多孔質フィルムとし、前述空孔内に电解液を充填することを特徴とするものである。

【0014】本発明の電気化学表示装置においては、多孔質フィルムがスペーサとしての役割を果たしており、电解質層に例えば固体电解質を用いる必要がなく、电解液を用いることができる。イオン伝導を考えると、固体电解質よりも电解液の方が有利であり、高品位な表示が実現される。なお、表示は電気化学反応による金属の析出・溶解を利用して行われる。

【0015】

【発明の実施の形態】以下、本発明を適用した多孔質フィルム、その製造方法、電気化学表示装置、及びその製造方法について、図面を参照しながら詳細に説明する。

【0016】本発明の多孔質フィルムは、無機粒子を分散した耐溶剤性樹脂をフィルム化した後、無機粒子を酸性水溶液、アルカリ性水溶液等の水性溶媒で溶出することにより形成する。ここで、多孔質フィルムを形成するために塗工液中に添加する無機粒子（フィラ）としては、無機の金属化合物を用いることが好ましい。ただし、これらに属する化合物でも、一般に溶解性高いものは、微粉末化することが困難な場合が多く、多孔質フィルムの形成精度を満たすことができないため、その使用を避けることが好ましい。同様に、吸湿性、または水溶性のものも、ワニスまたは空気中の水分を吸収して溶解したり形状を変えたりするため、上記多孔質フィルムの製造に使用することは難しい。

【0017】上記のような理由から、本発明において、多孔質フィルムを形成するために塗工液中に添加するフィラとして、水に難溶性（水への溶解度が20°Cにおいて1%未満）の金属化合物を使用する。これによって空孔の大きさや形状、膜厚を制御することが可能になる。具体的に使用できるフィラとしては、次のようなものを挙げができる。先ず、酸性水溶液に溶解する金属化合物としては、硝石灰、炭酸カルシウム、炭酸リチウム、炭酸カドミウム、炭酸銀、炭酸コバルト、炭酸ストロンチウム、炭酸ニッケル、炭酸ビスマス、りん酸アルミニウム、りん酸水素バリウム、りん酸鉛、りん酸リチウム、硫酸マグネシウム、クエン酸亜鉛、ほう酸亜鉛、ほう酸バリウム等である。アルカリ性水溶液に溶解する金属化合物としては、りん酸アルミニウム、りん酸水素バリウム、りん酸鉛、りん酸リチウム、クエン酸亜鉛等が好適である。各フィラの水への溶解度と、これらフィラを用いた時に好適な水性溶媒の例を表1に示す。

【0018】

【表1】

フィラ	水への溶解度（20°C）	好適な水溶性溶媒
炭酸カルシウム	0.001%	希塩酸、希硝酸
炭酸銅	0.003%	希硝酸、硫酸、アンモニア
炭酸コバルト	不溶	硫酸、クエン酸
炭酸ストロンチウム	0.001%	希塩酸、希硝酸
炭酸マグネシウム	不溶	酸、炭酸アンモニウム
炭酸ビスマス	不溶	酸
りん酸アルミニウム	不溶	酸、アルカリ
りん酸ホウバリウム	0.016%	酸、アンモニウム塩
りん酸鉛	不溶	硝酸、アルカリ
りん酸リチウム	0.038%	酸、アンモニア
酸化マグネシウム	0.001%	酸
クエン酸鉄	難溶	希酸、アルカリ
ほう酸銀	不溶	酸
ほう酸バリウム	難溶	希硝酸

【0019】これらフィラの中で、炭酸ガルシウムは、安価で水溶性溶媒に対する溶解時間が比較的短く、溶解の進行が発泡によって確認できることから、最も利用し易いものの一つである。

【0020】上記フィラは、フィラ開土の纏集防止や塗工液中の分散性向上等を目的に、適宜、表面修飾を加えてよい。例えば、分散剤やシランカップリング剤等を添加して利用することもできる。フィラの形状や粒径は、フィルム内に形成するべき空孔の形状や大きさに従って任意に変えることができる。

【0021】顔料または染料によって着色した多孔質フィルムは、例えば特開平11-142896号公報に開示されるようなエレクトロデポジション(ED)型の画像表示デバイスに供される。このため、多孔質フィルムを構成する樹脂材料としては、耐溶剤性のものを用いることが好ましい。耐溶剤性樹脂としては、セルロース系樹脂、熱硬化性樹脂、紫外線硬化性樹脂、環状構造樹脂等を利用することができますが、フィルム強度と柔軟性を制御し易いことから、熱硬化性樹脂を特に好適に利用することができます。具体的には、フェノール樹脂、尿素樹脂、メラミン樹脂、フラン樹脂、不飽和ポリエチレン樹脂、エポキサン樹脂、ジアリルフタレート樹脂、グアヒミン樹脂、ケトン樹脂等を挙げることができるが、これらに限定されるものではない。これらの樹脂は、モノマーやオリゴマーを単独または複数を混合して熱重合させることにより得られる。また、用途に応じてモノマー、オリゴマー、ポリマーの各段階で構造修飾を行うこともできる。

【0022】これらのモノマーやオリゴマー、顔料または染料、フィラ、界面活性剤、その他の添加物と混合してワニスを調製し、フィルム塗工して熱硬化する。ワニスには粘度調整等の目的で適宜、水または溶剤を加えることができる。溶剤は樹脂の緩化を妨げるものでなければ

如何なるものであっても利用することができる。例を挙げると、メタノール、エタノール、イソブロバノール等のアルコール類、ジエチルエーテル、テトラヒドロフラン、ジオキサン等のエーテル類、ベンゼン、トルエン、キシレン等の芳香族系溶媒類、酢酸メチル、酢酸エチル、カーブチロラクトン等のエステル類、ピリジン、1-メチル-2-ピロリジノン等のハテロ環類、ジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミド、カーラクタム等のアミド類、ジクロロメタン、クロロホルム等のハログン類及びそれらの混合物等を用いることができる。

【0023】樹脂のフィルム化は、例えばワニスをガラス、金紙、プラスチック、樹脂フィルム等の支持体上に塗布することによって行う。表示デバイスの回路基板や電極板をそのまま支持体として用いることもできる。フィルムの塗工方法は特に限定されるものではなく、ハニコータやテーブルコータを利用する方法、スクリーン印刷法、スピンドルーター法等があり、ワニスの性状に応じて適宜、使い分けることができる。

【0024】多孔質フィルムが支持体上に付着したままの状態で実用に供する場合は、フィルムと支持体との密着性が良いことが望ましい。この目的を達成するために、ワニス中にシランカップリング剤等の添加物を混ぜることができる。また、紫外線やオゾンで支持体の表面処理をする方法や、HMD-S(1,1,1,3,3-ヘキサメチルジシラザン)等の表面処理剤、またはシランカップリング剤等を支持体表面に付着させることもできる。逆に、多孔質フィルムを支持体から剥離して用いる場合は、支持体上に剥離剤を塗布する、シリコン加工した支持体を利用するなどの方法で、剥離を容易にすることができる。この場合、例えばフィルムやガラス板などの支持体にワニスを塗布し、多孔質フィルムを作成したのも、ラミネートなどの方法で他の支持体上に転写

するなどの手段を取ることができる。

【0025】本発明で利用する顔料または染料は、多孔質フィルムの着色や機能性の付与に用いられる。顔料の種類は無機系、有機系を問わず用いることができる。また、蛍光材、蓄光材等の機能性化合物を顔料として用いることもできる。これらは単独、又は複数の種類を混合して用いることができ、ワニス中への配合量は特に制限されるものではない。

【0026】支持体にワニスを塗布する際、施工条件に適した粘度を得るためにエチルセルロース等の粘度調整剤を添加することもできる。また、支持体の表面形状は如何なる制限も受けない。

【0027】本発明ではフィルム中のフィラを溶出させるために、繊とアルカリの中和反応を利用していている。このため、フィラの溶出に多量の水や溶剤を必要としない。また、震動や超音波等の物理的な力を加えなくても短時間の内に効率良くフィラを溶出させることができるもの。

【0028】樹脂中に充填した金属性化合物を溶解するために使われる水性溶液（純水溶液またはアルカリ水溶液）は、これらを溶解するものであれば有機、無機にかかわらず、どのようなものでも利用できる。他の例を挙げると、塩酸、硝酸、鉄酸のような液体の酸を適宜、水で希釈したもののが、リン酸、ショウ酸、クエン酸、酒石酸のような固体の酸を水に溶かしたものも利用することができる。アルカリの例を挙げると、アンモニア水溶液やトリエタノールアミン水溶液等のほか、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、アンモニウム塩のような固体のアルカリを水に溶かしたものも利用することができます。

【0029】これらの水性溶液の中には、溶液の浸透性を高めてフィラを効果的に溶出させるために、少量の界面活性剤やエタノール等の有機溶剤を添加することもできる。また、水性溶液の温度は特に制限されないが、フィラの溶出速度や、フィラ溶出中のフィルムの柔軟性を調整するために適宜、温度を調整する等の方法を採用することができる。

【0030】金属化合物からなるフィラは、樹脂表面で酸性またはアルカリ性の水溶液と接触した部分から溶解していく。充填密度が充分に高い場合は空孔が樹脂内部に連続的に広がっていく。従って、フィラが互いに接觸し合う程度の密度で充填することにより、高いイオン伝導性を有する着色多孔質フィルムを作製することができる。

【0031】また、上記多孔質フィルムの形成に関しては、従来知られている多孔質フィルムの形成方法、例えばジブタルフタレート（DFT）をワニスに混合し、フィルム形成後にこれを洗浄・除去する方法等を併用することも可能である。

【0032】上述の多孔質フィルムは、例えば金属の電

気化学的な析出・溶解を用いて表示を行う電気化学表示装置に応用することができ、これによつて高性能な電気化学表示装置を実現することができる。具体的には、上記多孔質フィルムをスペーサとして利用し、これに電解液を含ませることで、イオン伝導に優れた電気化学表示装置が構築される。以下、かかる電気化学表示装置について説明する。

【0033】本例の電気化学表示装置は、単純マトリクス駆動方式により駆動されるものであり、その電極構造としては、図1に示すように、第1の電極群X1、X2・・・と第2の電極群Y1、Y2・・・とが互いに直交して配列されている。図2は、その具体的構造を示すものであり、透明基板1上に第1の電極群に相当するストライプ状の透明導電膜2が形成されている。また、これと対向して第2の電極群に相当するストライプ状の対極4が形成された支持基板3が配置され、これらが電解液層5を介して重ね合われている。上記透明導電膜2や対極4は、画素数に応じて所定の本数形成されており、これらの交点が画素となる。勿論、これに限らず、アクティブラーマトリクス駆動方式を採用することも可能であり、この場合には、支持基板3上に、各画素に対応して駆動用の薄膜トランジスタが形成される。

【0034】上記の構成において、透明基板1には、石英ガラス板、白板ガラス板等の透明ガラス基板を用いることが可能であるが、これに限定されず、ポリエチレンナフタレート、ポリエチレンテレフタレート等のエスチル、ポリアミド、ポリカーボネート、酢酸セルロース等のセルロースエスチル、ポリフッ化ビニリデン、テトラフルオロエチレン…ヘキサフルオロプロピレン共重合体等のフッ素ポリマー、ポリオキシメチレン等のポリエーテル、ポリアセタール、ポリスチレン、ポリエチレン、ポリプロピレン、メチルベンゼンポリマー等のポリオレフィン、及びポリイミドアミドやポリエーテルイミド等のポリイミドを例として挙げることができる。これら合成樹脂を支持体として用いる場合には、容易に曲がらないような剛性基板とすることも可能であるが、可撓性を持ったフィルム状の構造体とすることも可能である。

【0035】透明導電膜2には、例ええば $\text{In}_2\text{O}_3$ と $\text{SnO}_2$ の混合物、いわゆるITO膜や、 $\text{SnO}_2$ または $\text{In}_2\text{O}_3$ をコーティングした膜を用いることが好ましい。これらITO膜や $\text{SnO}_2$ または $\text{In}_2\text{O}_3$ をコーティングした膜に $\text{Sb}$ や $\text{Sb}$ をドーピングしたものでも良く、 $\text{MgO}$ や $\text{ZnO}$ 等を用いることも可能である。

【0036】背面側に設けられる支持基板3は、必ずしも透明である必要はなく、対極4を確実に保持できる基板やフィルム等を用いることができる。例示すると、石英ガラス板、白板ガラス板等のガラス基板、セラミック基板、紙基板、木材基板を用いることが可能である。勿論、これに限定されず、合成樹脂基板等も使用可能である。合成樹脂基板としては、ポリエチレンナフタレ-

ト、ポリエチレンテレフタレート等のエスチル、ポリアミド、ポリカーボネート、酢酸セルロース等のセルロースエスチル、ポリフッ化ビニリデン、ポリテトラフルオロエチレン-コ-ヘキサフルオロブロピレン等のフッ素ボリマー、ポリオキシメチレン等のポリエーテル、ポリアセタール、ポリフチレン、ポリエチレン、ポリブロピレン、メチルベンゼンポリマー等のポリオレフィン、及びポリアミドイミドやポリエーテルイミド等のポリイミドを例として挙げることができる。これら合成樹脂を支持基板として用いる場合には、容易に曲がるような剛性基板とすることも可能であるが、可挠性を持ったフィルム状の構造体とすることも可能である。

【0037】対極4には、導電材料、例えば金属材料を使用することができる。ただし、この対極4を構成する金属と透明電極2上に析出する金属の電位差が大きいと、着色状態において電荷が電極上に蓄積され、電荷の移動が起こって意図しない画面が着色されてしまう虞れがある。特に、電位差が金属が析出する際の析出過電圧（単純マトリクス運動の関係）を越えると、前記着色が起こる可能性が生ずる。そこで、対極4には、着色材料として析出する金属との電位差が析出過電圧（関係）未満となるような金属を選択することが望ましい。理想的には、対極4の金属材料として、着色材料に用いた金属イオンのイオン化能の状態（金属状態）のものを用いる。すなわち、例えば、銀の析出・溶解を利用して場合には対極4に銀を用いるというように、対極4には析出・溶解する金属と同一の金属を用いる。これによって、透明電極2上に金属が析出した状態で上記電位差が生ずることがなくなる。

【0038】電解液層6は、上記多孔質フィルムの空孔内に電解液を充填することによって形成される。多孔質フィルムは、フバーサとしての機能を有し、イオン伝導は電解液を介して行われる。電解液は、密媒に電解液が溶解されてなるものである。ここで、密媒としては、多孔質フィルムを構成する樹脂が親水性の場合には、水、エチルアルコール、イソプロピルアルコール及びこれらの混合物等が好ましく、疎水性の場合にはプロピレンカーボネート、ジメチルカーボネート、エチレンカーボネート、マークチロラクトン、アセトニトリル、スルフォラン、ジメトキシエタン、エチルアルコール、イソプロピルアルコール、ジメチルフォルムアミド、ジメチルスルフォキシド、ジメチルアセトアミド、ヨウメチルビロリドン及びこれらの混合物等が好ましい。

【0039】電解質としては、表示のための着色材料として機能する金属塩の他、必要に応じて四級アンモニウムハライド（F<sub>4</sub>C<sub>4</sub>I<sub>4</sub>B<sub>4</sub>、I<sub>4</sub>）やアルカリ金属ハライド（LiClO<sub>4</sub>、LiBr、LiI、NaCl、NaBr、NaI等）、シアン化アルカリ金属塩、チオシアノ化アルカリ金属塩等から選択された少なくとも1種類の支持電解質を含有したものを電解質として溶解せしめる。

ここで、表示のための発色材料として機能する金属塩を構成する金属イオンとしては、ビスマス、銅、鐵、リチウム、鉄、クロム、ニッケル、カドミウム等を挙げることができ、これらを単独、若しくは組み合わせて用いる。金属塩としては、これら金属の任意の塩を用いればよく、銀塩を例にすれば、硝酸銀、オウツッ化銀、ハログン化銀、過塩素酸銀、シアノ化銀、チオシアノ化銀等を挙げることができる。

【0040】上記電気化表示装置において、多孔質フィルムの形成は、ワニス化した樹脂を透明基板1や支持基板3上に塗布することにより行う。図3（a）に示すように、透明基板1と支持基板3の両者の対向面にそれぞれ樹脂層11a、11bを形成し、これを多孔質化した後、図3（b）に示すように重ね合わせて一体化する。多孔質フィルムを用いて電解液層を構成する場合、多孔質フィルムと透明基板1あるいは支持基板3との界面の密着性が重要である。この部分の密着性が悪いと、良好な表示特性を得ることは難しい。上記のように、透明基板1と支持基板3の両者の対向面にそれぞれ樹脂層11a、11bを形成し、これらを重ね合わせるようにすれば、各基板1、3と樹脂層11a、11b間の密着性が十分に確保され、良好な応答性を実現することができる。

【0041】勿論、これに限らず、例えば得られた多孔質フィルムに電解液を含浸させ、2枚の電極板の間に挿入したのち、これを封止して表示デバイスとして組み立てることも可能である。このとき、多孔質フィルムの空孔に電解液を効率的に含浸させるため、減圧操作や浸漬操作を製造プロセス中に加えることもできる。

#### 【0042】

【実施例】次に、本発明を適用した具体的な実施例について、実験結果に基づいて説明する。

#### 【0043】実施例1

無水物モノマー（新日本理化社製、商品名リカンドM H-700）（無水物当量1.61～1.66 g/mo1）と、エポキシ樹脂モノマー（新日本理化社製、商品名リカレジンDME-100）（エポキシ当量1.45～1.70 g/mo1）を1：2（mo1比）の比率で混合した。

【0044】これを熱硬化性樹脂としてこの混合液3.0 g、フィラとして乳鉢でよく微粉砕した炭酸カルシウム（関東化学社製）5.0 g、白色顔料として乳鉢でよく微粉砕したルチル型酸化チタン（チタン工業社製）2.0 g、溶剤としてマークチロラクトン1.0 g、エポキシ硬化促進剤（化薬アクゾ社製、商品名TAP）0.1 gをネジ蓋式ガラス容器に盛り取り、ロータ上、室温で攪拌した。均一になったところでロータから降ろし、ホモジナイザで分散させた。このとき、ワニス粘度は3310 cPであった。

【0045】得られたワニスは、ノーカータを使って銀

製の平面電極板上に 150 μm の厚みに塗布し、ホットプレート上、100°Cで30分間、加熱・硬化させた。これを1N 塩酸水溶液に浸し、室温で放置した。炭酸ガスの発泡が無くなったところで多孔質フィルム付き銀電極板を取り出し、純水で洗浄した後、窒素ガスを吹き付けて乾燥させた。得られた多孔質フィルムの膜厚は 8 μm、空孔率は 3.2% であった。顯微鏡による観察の結果、多孔質フィルムの空孔の形状と大きさは、フィラの形状と大きさをほぼそのまま保持していることが確認された。

【0046】なお、空孔率の算出は次の式を用いた。  
空孔率 =  $[W_1 - W_0] / [W_1 + (W_0 / D)]$

W<sub>0</sub> : サンプルの乾燥重量

W<sub>1</sub> : サンプルの含水重量

D : 脂肪の密度

【0047】次に、下記の成分を各配合量でジメチルスルフォキシドに溶解し、電解液を調製した。

よう化銀：8.00 mmol/l / 1

よう化ナトリウム：7.60 mmol/l / 1

トリエタノールアミン：8.7 mmol/l / 1

クマリン：5 g / 1

2-メルカプトベンズイミダゾール：6 g / 1

【0048】これに当量の樹脂液 T A-140（第一工業製薬社製）を混合し、2-エトキシン-2-フェニルアセトフェノンを全量の 1% 加えて電解液を調製した。これを多孔質フィルム付き銀電極板上に塗布し、デシケータに入れて減圧した。気泡の発生が無くなったところで静かに解圧して取り出し、ITO 蒸着ガラス基板で挟んでクリップで止め、電極間の隙間をエポキシ系接着剤（チバガイギー社製、商品名 Araldite）で封止した。

【0049】得られたデバイスの電圧 V における白色度を測定し、同じ構造で電解質の代わりに水を含浸させたものと比較した。この結果を表 2 に示した。電解質を含浸させたデバイスでは、1.0 V の直流電流を印加することにより、ITO 蒸着ガラス基板上に銀を析出させ、逆電圧を印加して消去することができた。

【0050】

【表 2】

白色度・L*ab*	
電解質を含浸	水を含浸
(70.9, 0.0, 2.6)	(77.1, -0.3, 2.6)

【0051】実施例 2

酸無水物モノマー（新日本理化社製、商品名リカシッド FM H-700）（酸無水物当量 1.61 ~ 1.66 g/mol）と、エポキシ樹脂モノマー（新日本理化社製、商品名リカレジン DME-100）（エポキシ当量 1.45 ~ 1.70 g/mol）を 1:2, 5 (mol 比) の比率で混

合した。

【0052】この混合液 3.0 g、フィラとして乳鉢でよく微粉砕した炭酸カルシウム（関東化学社製）9.0 g、白色顔料として乳鉢でよく微粉砕したルチル型酸化チタン（チタン工業社製）0.6 g、溶剤としてアーブチロラクトン 3.5 g、エポキシ硬化促進剤（化薬アクノ社製、商品名 TAP）0.1 g をネジ蓋式ガラス容器に盛り取り、ロータ上、室温で攪拌した。均一になったところでロータから降ろし、ホモジナイザで分散させた。このとき、ワニス粘度は 1006 cP であった。

【0053】得られたワニスは、バーロータを使って銀製の平面電極板上に 150 μm の厚みに塗布し、ホットプレート上、100°Cで30分間、加熱・硬化させた。これを1N 塩酸水溶液に浸し、室温で放置した。炭酸ガスの発泡が無くなったところで多孔質フィルム付き銀電極板を取り出し、純水で洗浄した後、窒素ガスを吹き付けて乾燥させた。得られた多孔質フィルムの膜厚は 4.6 μm、空孔率は 4.9% であった。

【0054】実施例 1と同じ電解質を多孔質フィルム付き銀電極板上に塗布し、デシケータに入れて減圧した。気泡の発生が無くなったところで静かに解圧して取り出し、ITO 蒸着ガラス基板で挟んでクリップで止め、電極間の隙間をエポキシ系接着剤（チバガイギー社製、商品名 Araldite）で封止した。

【0055】得られたデバイスの電圧 V における白色度を測定し、同じ構造で電解質の代わりに水を含浸させたものと比較した。この結果を表 3 に示した。電解質を含浸させたデバイスでは、1.0 V の直流電流を印加することにより、ITO 蒸着ガラス基板上に銀を析出させ、逆電圧を印加して消去することができた。

【0056】

【表 3】

白色度・L*ab*	
電解質を含浸	水を含浸
(70.9, 0.0, 2.6)	(77.1, -0.3, 2.6)

【0057】実施例 3

酸無水物モノマー（新日本理化社製、商品名リカシッド FM H）（酸無水物当量 1.61 ~ 1.70 g/mol）と、エポキシ樹脂モノマー（新日本理化社製、商品名リカレジン DME-100）（エポキシ当量 1.45 ~ 1.70 g/mol）を 1:2 (mol 比) の比率で混合した。

【0058】この混合液 3.0 g、フィラとして乳鉢でよく微粉砕した炭酸カルシウム（関東化学社製）1.2, 0 g、白色顔料として乳鉢でよく微粉砕したルチル型酸化チタン（チタン工業社製）1.0 g、溶剤としてアーブチロラクトン 4.5 g、エポキシ硬化促進剤（化薬アクノ社製、商品名 TAP）0.1 g をネジ蓋式ガラス容器に盛り取り、ロータ上、室温で攪拌した。均一になったところでロータから降ろし、ホモジナイザで分散させ

た。このとき、ワニス粘度は 219.4 cP であった。

【0059】得られたワニスは、バーマータを使って銀製の平面電極板上に 1.50 μm の厚みに塗布し、ホットプレート上、100°C で 30 分間、加熱・硬化させた。これを ITO 蒸着ガラスに浸し、室温で放置した。硫酸ガスの発泡が無くなったところで多孔質フィルム付き銀電極板を取り出し、純水で洗浄した後、窒素ガスを吹き付けて乾燥させた。得られた多孔質フィルムの膜厚は 7.7 μm、空孔率は 55% であった。

【0060】先の実施例 1 と同じ電解質を多孔質フィルム付き銀電極板上に塗布し、デシケーターに入れて減圧した。気泡の発生が無くなったところで静かに解凍して取り出し、ITO 蒸着ガラス基板で挟んでクリップで止め、電極間の隙間をエポキシ系接着剤（チハガイギー社製、商品名 Alcalid 116）で封止した。

【0061】得られたデバイスの電圧 0 [V] における白色度を測定し、同じ構造で電解質の代わりに水を含浸させたものと比較した。この結果を表 6 に示した。電解質を含浸させたデバイスでは、1.0 V の直流通電流を印加することにより、ITO 蒸着ガラス基板上に銀を析出させ、逆電圧を印加して消去することができた。

【0062】

【表 4】

白色度、L <sub>star</sub>	
電解質を含浸	水を含浸
(71.2, -0.8, 1.6)	(76.3, -0.6, 1.8)

【0063】実施例 4

酸無水物モノマ（新日本理化社製、商品名リカシッド MH）（酸無水物当量 1.66～1.70 [g/mol]）と、エポキシ樹脂モノマ（新日本理化社製、商品名リカレジン DME-100）（エポキシ当量 1.45～1.70 [g/mol]）を 1:2 (mol: mol) の比率で混合した。

【0064】この混合物、3.0 g、フィラとして乳鉢でよく微粉砕した炭酸カルシウム（関東化学社製）1.2.0 g、白色顔料として乳鉢でよく微粉砕したルチル型の酸化チタン（チタン工業社製）1.0 g、溶剤としてターブチロクロン 4.0 g、エポキシ硬化促進剤（化薬アクゾ社製、商品名 TAP）0.1 g をネジ蓋式ガラス容器に盛り取り、モータ式の回転攪拌を使って室温で 1 時間、攪拌した。このとき、ワニス粘度は 3611 cP であった。

【0065】得られたワニスは、バーマータを使って表面をシリコン加工した PET フィルム上に 1.50 μm の厚みに塗布し、ホットプレート上、100°C で 30 分間、加熱・硬化させた。これを ITO 蒸着ガラスに浸し、室温で放置した。硫酸ガスの発泡が無くなったところで多孔質フィルム付き PET フィルムを取り出し、純水で洗浄したのも、100°C のホットプレートに乗せて

乾燥させた。得られた多孔質フィルムの膜厚は 11.1 μm、空孔率は 57% であった。

【0066】先の実施例 1 と同じ電解質を多孔質フィルム付き PET フィルムに塗布した。次に、電解質を含浸した多孔質フィルムを、ラミネータを使って銀製の平面電極板上に室温で加压転写した。これを ITO 蒸着ガラス基板で挟んでクリップで止め、電極間の隙間をエポキシ系接着剤（チハガイギー社製、商品名 Alcalid 116）で封止した。

【0067】得られたデバイスの電圧 0 [V] における白色度を測定し、同じ構造で電解質の代わりに水を含浸させたものと比較した。この結果を表 6 に示した。電解質を含浸させたデバイスは、1.0 V の直流通電流を印加して ITO 蒸着ガラス基板上に銀を析出させ、逆電圧を印加して消去することが出来た。

【0068】

【表 6】

白色度、L <sub>star</sub>	
電解質を含浸	水を含浸
(71.2, -0.8, 1.6)	(80.1, -1.0, 1.8)

【0069】

【発明の効果】以上の説明からも明らかのように、本発明によれば、高機能且つ高性能な多孔質フィルムを実現することが可能である。具体的には、先ず、少量の顔料または染料によって多孔質フィルムを着色することができる。例えば表示スクリーンとしての機能を付与することができる。このとき、これらの顔料または染料は糊液中に分散・固定化されているため、常に一定の屈折率差が維持され、例えば電解質等を含浸させても色や濃度が損なわれることはない。また、溶出前のフィラの形状と充填形態を保持した状態の多孔質フィルムを得ることができる。さらにも、実用に供するための支持体上にフィルムを形成して多孔質化することができる。さらによく、フィラの溶出を環境負荷の小さい水系溶剤を使って短時間のうちにに行うことができる。多量の有機溶剤を使用することなく短時間で多孔質フィルムを作製することができるということは、汚染やコスト増大を招くことがない等、製造上有利であるばかりでなく、環境保全の点でも有利である。

【0070】一方、上記多孔質フィルムを用いて電気化学表示装置を作製することにより、応答性に優れ良好なコントラストでの表示が可能な表示装置を実現することが可能である。この電気化学表示装置は、取り扱いが容易で、大画面化が容易である。上記多孔質フィルムは、耐溶剤性樹脂からなるため、電解液に用いられる溶媒によって受けける影響が小さい。

【図面の簡単な説明】

【図 1】単純マトリクス駆動のための電極の配列状態を

示す模式図である。

【図2】本発明を適用した電気化学表示装置の一構成例を示す概略断面図である。

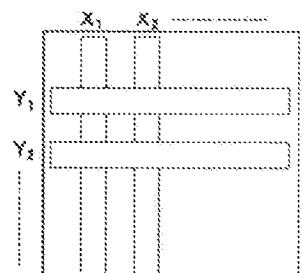
【図3】電解質層を構成する多孔質フィルムの形成方法を示すものであり、(a)は各基板上への樹脂層形成工

程を示す概略断面図、(b)は試り合わせ工程を示す概略断面図である。

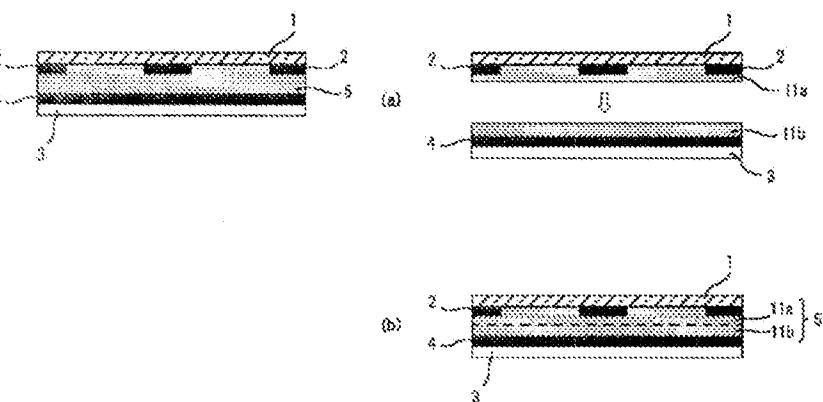
【符号の説明】

1 透明基板、2 透明導電膜、3 支持基板、4 対極、5 電解質層、1.1a, 1.1b 樹脂層

【図1】



【図2】



【図3】

